

BLUE-COLOR FLUORESCENT MATERIAL FOR PLASMA DISPLAY PANEL

Publication number: JP2000226574

Publication date: 2000-08-15

Inventor: CHO SHOSHU; YOKOTA KANEYOSHI; ONISHI
TAKAYUKI; KO KYOTO; O SHINKA; SHO KENHEI

Applicant: DAIDEN CO LTD; SHAGHAI YUELONG
NONFERROUS MET

Classification:

- international: **H01J9/227; C09K11/64; H01J11/00; H01J9/227;
C09K11/64; H01J11/00; (IPC1-7): C09K11/64;
H01J9/227; H01J11/00**

- european:

Application number: JP19990029706 19990208

Priority number(s): JP19990029706 19990208

Report a data error here

Abstract of JP2000226574

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fluorescent material substantially freed from decline in luminous efficiency or change in luminescent color due to baking in the production of PDP panels.

SOLUTION: This blue-color fluorescent material consists of an aluminate of the compositional formula $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n\text{:Euk}$ ($0 \leq m \leq 0.25$; $1.0 \leq i \leq 1.8$; $12.7 \leq j \leq 21.0$; $0.01 \leq k \leq 0.20$; $21.0 \leq n \leq 34.5$); wherein n is such a value as to be unequivocally determined from the respective valences of the oxygen atom and the other atoms constituting the aluminate, and calculated by the equation: $[(2(1-m)+2m)i+2+3j+2k]/2=(2i+3j+2k+2)/2$.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226574

(P2000-226574A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 K 11/64
H 0 1 J 9/227
11/00

識別記号

CPM

F I

C 0 9 K 11/64
H 0 1 J 9/227
11/00

テーマコード(参考)

CPM 4 H 0 0 1
E 5 C 0 2 8
A 5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-29706

(22) 出願日

平成11年2月8日 (1999.2.8)

(71) 出願人 00020/089

大電株式会社

福岡県久留米市南町660番地

(71) 出願人 59901/450

上海躍龍有色金属有限公司

中華人民共和国上海市楊浦区月州路120号

(72) 発明者 張 書秀

佐賀県三養基郡北茂安町中津隈3330番地

大電株式会社佐賀工場内

(74) 代理人 10008/675

弁理士 筒井 知

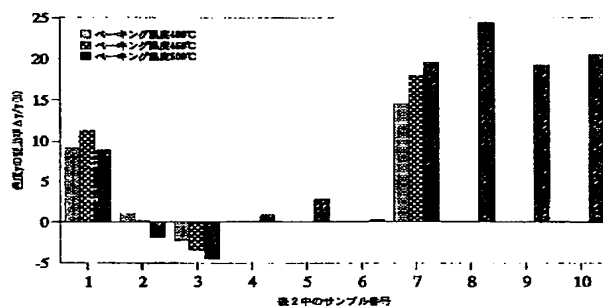
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル用青色蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 PDPパネル製造時のベーキングに因る発光効率の低下や発光色の変化を無くしまたは激減させたPDP用青色蛍光体を提供する。

【解決手段】 組成式 $(Ba_{1-m}Sr_m)_iMgAl_jO_n:Eu_k$ で表されるアルミン酸塩 ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$) から構成されているプラズマディスプレイパネル用青色蛍光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n : \text{Eu}_k$ で表されるアルミン酸塩 ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$) から構成されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用青色蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル (PDP) 用青色蛍光体に関し、詳述すれば、PDP製造工程中のベーキングによる発光効率の低下や発光色の変化の無いまたは激減した新規なPDP用青色蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大画面、高画質、ハイビジョン化、デジタル化への対応が可能であると考えられることから、ブラウン管 (CRT) に代わるディスプレイ (画像表示装置) としてプラズマディスプレイパネル (PDP) が注目されている。PDP用青色蛍光体として現在主として開発されているのはアルミン酸塩青色蛍光体であり、赤色蛍光体及び緑色蛍光体と組み合わせて用いられる。このアルミン酸塩青色蛍光体は $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}^{2+}$ または $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (しばしばBAM蛍光体と呼ばれる) が現在用いられている (1998FPDテクノロジー大全, p474~478、電子ジャーナル)。

【0003】このようなアルミン酸塩青色蛍光体の大きな問題の一つはPDP製造工程におけるベーキング処理に因る熱劣化である。すなわち、PDP等に用いられる蛍光体は、一般にバインダー (通常は有機系化合物) と混合して所定部分に塗布した後、該バインダーを燃焼除去するために $400 \sim 500^\circ\text{C}$ に加熱処理されるが、この処理により、得られる蛍光体の発光効率の低下及び発光色の変化などの劣化が認められ、特に青色蛍光体は熱劣化現象が顕著である (1998FPDテクノロジー大全, p474~478、電子ジャーナル)。

【0004】アルミン酸塩青色蛍光体の熱劣化現象への対策として、加熱温度の低下や有効なバインダー材料の選定等が試みられているが根本的な解決にはなっていない。蛍光体の側面からの熱劣化対策として蛍光体の表面を安定物質でコーティングする方法も提示されているが、表面を覆ってしまうために初期段階での発光効率の低下は否めない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PDPパネル製造時のベーキングに因る発光効率の低下や発光色の変化を無くしまたは激減させた新しいタイプのアルミン酸塩PDP用青色蛍光体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、現在使用さ

れているアルミン酸塩青色蛍光体、例えば、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}^{2+}$ または $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ とは異なる組成を有し異なる結晶構造から成り、PDPパネル製造時のベーキングによる熱劣化現象がきわめて減少した新しいタイプのアルミン酸塩蛍光体を見出した。

【0007】かくして、本発明は、組成式 $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n : \text{Eu}_k$ で表されるアルミン酸塩 ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$) から構成されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用青色蛍光体を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体は、組成式 $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n : \text{Eu}_k$ で表されるアルミン酸塩 ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$) から構成されていることを特徴とする。但し、酸素原子に関するnの値は、このアルミン酸塩を構成する酸素原子およびその他の原子の原子価から一義的に決まるものであり、具体的には、式 $\{(2(1-m)+2m)i+2+3j+2k\}/2 = (2i+3j+2k+2)/2$ によって算出される。

【0009】BAM蛍光体で代表されるアルミン酸塩蛍光体にPDP用蛍光体としては、特開平8-115673に記載されたものがある。この特開平8-115673に記載されている蛍光体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) は、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}^{2+}$ の寿命特性を改善したものである。

【0010】本発明の蛍光体は、特開平8-115673に記載されている蛍光体よりバリウム及びアルミニウムの量を多く有するものである。

【0011】本発明者は、PDP用青色蛍光体のベーキングによる劣化現象に注目し、研究を重ねた結果、現在PDPパネルに使用されている $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}^{2+}$ または $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体より、バリウム及びアルミニウムの量を増やすと、得られる蛍光体はベーキング処理後も発光効率の低下や発光色の変化が著しく減少することを見出した。また、バリウムの一部をストロンチウムで置換する場合にも、ベーキングによる熱劣化に対し有効であることを明らかにした。

【0012】本発明の組成式 $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n : \text{Eu}_k$ で表されるアルミン酸塩青色蛍光体 ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$) は、現在PDPパネルに使用されている $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ のような青色蛍光体とは異なる結晶構造を有している。詳述すれば、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ の結晶構造

では(008)と(110)面のX線回折ピークが重なっているが、本発明の蛍光体の結晶構造では(008)と(110)面のX線回折ピークが分離している。さらに、(112)と(107)面のX線回折ピークに対し、前者では明確に分かれているが、後者では重なる傾向にある(図1参照)。すなわち、これらの事実から理解されるように、本発明のアルミン酸塩は、従来から知られていた $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ のようなアルミン酸塩に比べ、結晶格子定数a及びbが小さくなり且つ格子定数cが大きくなっており(c/aまたはc/bとして0.042%から0.53%大きくなっている)、全く別異の結晶構造を呈する。

【0013】本発明に従い、組成式 $(\text{Ba}_{1-c}\text{Sr}_c)_{10}\text{MgAl}_j\text{O}_n:\text{Eu}_k$ ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$)から成る蛍光体を採用することにより、ベークイングに因る熱劣化現象が激減する詳細な理由は未だ明らかではないが、次のように推測される: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ のようなアルミン酸塩蛍光体は、 β -アルミナ構造を有し、これは主としてアルミナで構成されるスピネルブロックを骨格としてそれが積層した構造をとり、その層間に伝導層と呼ばれアルカリ土類金属と酸素イオンのペアが位置し、且つ、発光センター(Eu^{2+})がドーパされた構造が存在する。本発明の組成式 $(\text{Ba}_{1-c}\text{Sr}_c)_{10}\text{MgAl}_j\text{O}_n:\text{Eu}_k$ ($0 \leq m \leq 0.25$, $1.0 \leq i \leq 1.8$, $12.7 \leq j \leq 21.0$, $0.01 \leq k \leq 0.20$, $21.0 \leq n \leq 34.5$)から成る蛍光体は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ のようなアルミン酸塩蛍光体と同様に β -アルミナ構造を有するが、バリウム及びアルミニウムの量を増やしたために結晶格子定数が変化し、スピネルブロック及び伝導層のイオン配置が異なる。これ

実施例1:

| | |
|---|---------|
| BaCO_3 | 1.32mol |
| $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 0.20mol |
| Al_2O_3 | 8.20mol |
| Eu_2O_3 | 0.07mol |
| AlF_3 | 0.27mol |

【0018】上記の組成の原料を混合した後、焼成(最高温度1600℃で3時間、雰囲気:10体積% H_2/N_2)、粉碎、分級、乾燥を行い、 $\text{Ba}_{1.32}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.06}:\text{Eu}_{0.14}$ なる組成式で表される2価のEu付活青色発光バリウムアルミン酸塩蛍光体を得た。比較のため、通常組成(従来組成) $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ の蛍光体を同条件で同時に作製した。得られた蛍光体と通常組成のアルミン酸塩蛍光体($\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$)のX線回折チャートの1例を図1に示す(測定条件:X線源~ $\text{CuK}\alpha$;管球電圧~40kV;管球電流~30mA;走査速度~2度2 θ /min;散乱スリット(SS)~1度;発散スリット(DS)~1度;受光スリット(RS)~0.3

により、発光センター(Eu^{2+})が Eu^{3+} に酸化されることが困難となるか、または結晶構造自体がもっと安定になったかのため、本発明の蛍光体においてはベークイングによる熱劣化が激減したかもしれない。

【0014】かくして、本発明に従えば、酸化雰囲気下の400~500℃でバインダーを除去するベークイングによっても熱劣化現象の減少したPDP用青色蛍光体を得ることができる。特に400~500℃におけるベークイングによっても発光色の変化のきわめて少ない青色蛍光体が得られる。

【0015】本発明の青色蛍光体は、各金属の原料(一般には、酸化物、炭酸塩、または水酸化物として)を所定の組成により配合し、または必要に応じて反応促進剤(例えばフッ化アルミニウム)を添加し混合した後、焼成することによって得られる。焼成の当初には酸化雰囲気下に1回またはそれ以上の焼成を行ってもよいが、最終的には、不活性ガスまたは還元雰囲気下、1300℃以上において少なくとも1時間以上の焼成を行う。

【0016】本発明の青色蛍光体を製造するポイントは、原料の配合比と焼成工程にあり、原料の配合比を厳密に調整し且つ十分な時間と温度条件下に焼成することにより所望の組成から成る青色蛍光体を得られる。また、通常のアルミン酸塩と異なる結晶構造を有していることは、例えばX線回折により確認することができる。PDP用蛍光体の励起には、一般にキセノン放電による147nmの真空紫外線が照射される。

【0017】

【実施例】以下に本発明の特徴をさらに明らかにするため、実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

mm)。このX線回折チャートに示されるように、本発明から成る $\text{Ba}_{1.32}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.06}:\text{Eu}_{0.14}$ 蛍光体の結晶構造は、通常の $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ の結晶構造と異なる(2 θ =31.5度または33度等の付近)。それぞれの結晶格子定数は、 $\text{Ba}_{1.32}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.06}:\text{Eu}_{0.14}$ のa=b=5.6167(6)及びc=22.668(3)で、 $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ のa=b=5.6247(2)及びc=22.634(1)である。

【0019】得られた蛍光体と通常組成 $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ の蛍光体を酸化雰囲気(大気)中に500℃で30分間保持して同時にベークイング処理を行った。ベークイング前後の蛍光体を、自作のマイクロ

:(4) 000-226574 (P2000-226574A)

波発振Xe真空紫外線光源を用いて147nmの真空紫外線で照射し、発光強度及び発光色を測定した。147nm励起によるベーキング前後発光特性の変化を表1に

$$\begin{aligned}\text{色度}y\text{の変動率}(\%) &= (\Delta y / y_0) \times 100 \\ &= ((y_t - y_0) / y_0) \times 100\end{aligned}$$

y_0 はベーキング前の蛍光体の色度 y 値、 y_t はベーキング(温度 $t^\circ\text{C}$ における)後の蛍光体の色度 y 値を表し、変動率(%)=0のときはベーキング前後の色度 y 値が変わらないことを示す。なお、色度 y 値はカラー表示の

$$\begin{aligned}\text{発光強度の変動率}(\%) &= (\Delta I / I_0) \times 100 \\ &= ((I_t - I_0) / I_0) \times 100\end{aligned}$$

I_0 はベーキング前の蛍光体の発光強度、 I_t はベーキング(温度 $t^\circ\text{C}$ における)後の蛍光体の発光強度を表し、変動率(%)=0のときはベーキング前後の発光強度が変わらないことを示す。

【0022】表1から理解されるように、本発明に従い組成式 $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n:\text{Eu}_k$ (0

示す。

【0020】ベーキング前後の蛍光体の色度 y の変動率は次のように算出される。

色純度の尺度であり、大きくなるほど色純度が悪くなることを示唆する。

【0021】また、ベーキング後の蛍光体の発光強度の変動率は次のように算出される。

$m \leq 0.25$ 、 $1.0 \leq i \leq 1.8$ 、 $12.7 \leq j \leq 21.0$ 、 $0.01 \leq k \leq 0.20$ 、 $21.0 \leq n \leq 34.5$) から成る蛍光体は、ベーキング後においても色度 y の変化や発光強度の低下がきわめて少ない。

【0023】
【表1】

| サンプル | ベーキング | 色度, y | 相対発光強度 (%) |
|---|--------|---------|------------|
| 比較用通常組成 $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ の蛍光体 | なし | 0.0579 | 100 |
| | 500°C | 0.0753 | 83.9 |
| | 変動率(%) | 30.1 | -16.1 |
| 実施例1の組成 $\text{Ba}_{1.32}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.06}:\text{Eu}_{0.14}$ の蛍光体 | なし | 0.0687 | 100 |
| | 500°C | 0.0693 | 97.2 |
| | 変動率(%) | 0.9 | -2.8 |

【0024】実施例2: 実施例1に記載の方法と同様の方法により、 $(\text{Ba}_{1-m}\text{Sr}_m)_i\text{MgAl}_j\text{O}_n:\text{Eu}_k$ ($0 \leq m \leq 0.25$ 、 $1.0 \leq i \leq 1.8$ 、 $12.7 \leq j \leq 21.0$ 、 $0.01 \leq k \leq 0.20$ 、 $21.0 \leq n \leq 34.5$) なる組成で表され、 i 、 j 、 k 、 m の異なる各種の蛍光体及び本発明の組成範囲からはずれた蛍光体を調整し、ベーキングの温度を変えて(各温度に30分間保持)、色度 y 及び発光強度の変動率を測定した。それらの蛍光体の組成を表2に、

それぞれベーキング後の蛍光体の色度 y の変動率を図2に、発光強度の変動率を図3に示す。この表2、図2及び図3から理解されるように、本発明の組成範囲における青色蛍光体は、400~500°Cのベーキング処理によっても熱劣化がきわめて少ない。

【0025】
【表2】

| 蛍光体の組成 | | | | | | | 図2, 3の横軸におけるサンプル番号 |
|----------|------|------|-------|------|--------|---|--------------------|
| 範囲 | m | i | j | k | n | 組成式 | |
| 本発明の範囲 | 0 | 1.08 | 12.73 | 0.12 | 21.295 | $\text{Ba}_{1.08}\text{MgAl}_{12.73}\text{O}_{21.295}\cdot\text{Eu}_{0.12}$ | 1 |
| | 0 | 1.37 | 17.27 | 0.15 | 28.425 | $\text{Ba}_{1.37}\text{MgAl}_{17.27}\text{O}_{28.425}\cdot\text{Eu}_{0.15}$ | 2 |
| | 0 | 1.61 | 20.90 | 0.18 | 34.140 | $\text{Ba}_{1.61}\text{MgAl}_{20.90}\text{O}_{34.140}\cdot\text{Eu}_{0.18}$ | 3 |
| | 0 | 1.39 | 16.40 | 0.07 | 27.060 | $\text{Ba}_{1.39}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.060}\cdot\text{Eu}_{0.07}$ | 4 |
| | 0 | 1.43 | 16.40 | 0.03 | 27.060 | $\text{Ba}_{1.43}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.060}\cdot\text{Eu}_{0.03}$ | 5 |
| 本発明以外の範囲 | 0.20 | 1.32 | 16.40 | 0.14 | 27.060 | $\text{Ba}_{1.055}\text{Sr}_{0.244}\text{MgAl}_{16.40}\text{O}_{27.060}\cdot\text{Eu}_{0.14}$ | 6 |
| | 0 | 0.98 | 11.21 | 0.11 | 18.905 | $\text{Ba}_{0.98}\text{MgAl}_{11.21}\text{O}_{18.905}\cdot\text{Eu}_{0.11}$ | 7 |
| | 0 | 1.21 | 10.62 | 0.10 | 18.240 | $\text{Ba}_{1.21}\text{MgAl}_{10.62}\text{O}_{18.240}\cdot\text{Eu}_{0.10}$ | 8 |
| | 0 | 1.60 | 11.40 | 0.10 | 19.800 | $\text{Ba}_{1.60}\text{MgAl}_{11.40}\text{O}_{19.800}\cdot\text{Eu}_{0.10}$ | 9 |
| | 0.22 | 0.90 | 10.00 | 0.10 | 17.000 | $\text{Ba}_{0.702}\text{Sr}_{0.198}\text{MgAl}_{10.00}\text{O}_{17.000}\cdot\text{Eu}_{0.10}$ | 10 |

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光体の1例と比較用通常組成の蛍光体の構造を示すX線回折チャートである。

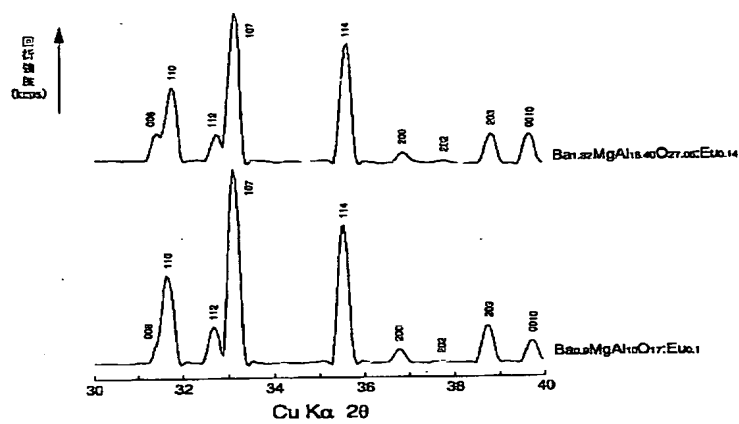
【図2】本発明の蛍光体及び比較例においてベーキング

処理後の色度yの変動率を示すグラフである。

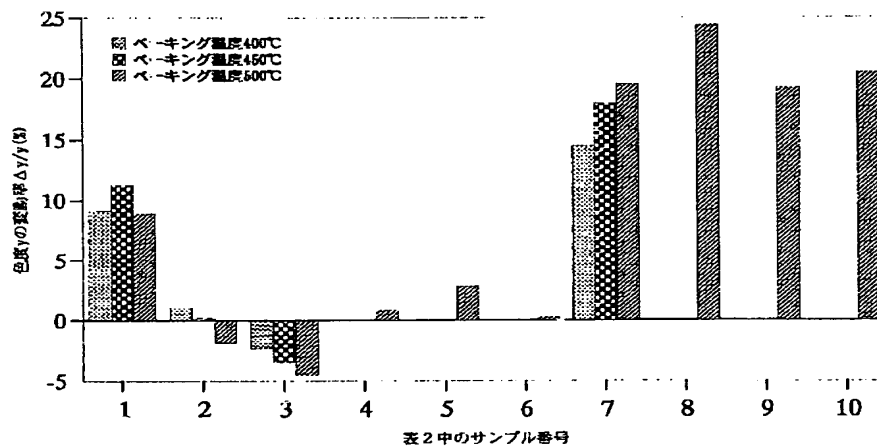
【図3】本発明の蛍光体及び比較例においてベーキング処理後の発光強度の変動率を示すグラフである。

:(6) 000-226574 (P2000-226574A)

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.